



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C03C 13/00, 1/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/12858 (43) Date de publication internationale: 18 mars 1999 (18.03.99)
--	-----------	---

<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01932</p> <p>(22) Date de dépôt international: 10 septembre 1998 (10.09.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/11251 10 septembre 1997 (10.09.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): VETROTEX FRANCE S.A. [FR/FR]; 130, avenue des Follaz, F-73000 Chambéry (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GALLO, Marcelo, Hernan [AR/AR]; Boffi 1055 - Banfield - Pcia, Buenos Aires (AR). GENECHTEN, Jan, Van [NL/NL]; Hokkelstraat 17, NL-5682 PJ Best (NL). BAZIN, Jean-Paul [FR/FR]; 127 bis, rue M. Rechsteiner, F-95100 Argenteuil (FR). CREUX, Sophie [FR/FR]; 2, rue Achille Garmon, F-92230 Sceaux (FR). FOURNIER, Pascal [FR/FR]; 88, rue Vieille Monnaie, F-73000 Chambéry (FR).</p> <p>(74) Mandataire: GOLDENBERG, Virginie; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, NO, NZ, RU, SK, TR, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
---	---

(54) Title: GLASS FIBRES FOR REINFORCING ORGANIC AND/OR INORGANIC MATERIALS

(54) Titre: FILS DE VERRE APTES A RENFORCER DES MATIERES ORGANIQUES ET/OU INORGANIQUES

(57) Abstract

The invention concerns reinforcing glass fibres whereof the composition comprises the following constituents, within the limits defined as follows expressed in weight percentages: 58 to 62 % SiO₂, 10 to 16 % Al₂O₃, more than 18 % CaO, more than 1.5 % MgO, less than 28 % CaO + MgO, less than 2 % Na₂O + K₂O + Li₂O, less than 1.5 % TiO₂, less than 0.5 % Fe₂O₃, less than 2 % B₂O₃, less than 2 % F₂; said composition further comprising 1 % of other constituent(s) and comprising more than 0.5 % of at least three F₂, B₂O₃, Li₂O constituents. Said glass fibres have a composition providing excellent compromise between its cost and its fibre drawing capability.

(57) Abrégé

La présente invention concerne des fils de verre de renforcement dont la composition comprend les constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux: SiO₂ 58 à 62 %, Al₂O₃ 10 à 16 %, CaO plus de 18 %, MgO plus de 1,5 %, CaO + MgO moins de 28 %, Na₂O + K₂O + Li₂O moins de 2 %, TiO₂ moins de 1,5 %, Fe₂O₃ moins de 0,5 %, B₂O₃ moins de 2 %, F₂ moins de 2 %, cette composition comprenant en outre moins de 1 % d'autre(s) constituant(s) et comprenant plus de 0,5 d'au moins un des trois composants F₂, B₂O₃ ou Li₂O. Ces fils présentent une composition offrant un excellent compromis entre son coût et son aptitude au filage.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	B Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**FILS DE VERRE APTES A RENFORCER
DES MATIERES ORGANIQUES ET/OU INORGANIQUES**

5

La présente invention concerne des fils (ou « fibres ») de verre « de renforcement », c'est-à-dire utilisables pour le renforcement de matières organiques et/ou inorganiques et utilisables comme fils textiles. ces fils étant
10 susceptibles d'être obtenus par le procédé qui consiste à étirer mécaniquement des filets de verre fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base d'une filière généralement chauffée par effet Joule.

La présente invention vise plus précisément des fils de verre présentant une composition nouvelle particulièrement avantageuse.

15

Le domaine des fils de verre de renforcement est un domaine très particulier de l'industrie du verre. Ces fils sont élaborés à partir de compositions de verre spécifiques, le verre utilisé devant pouvoir être étiré sous forme de filaments de quelques micromètres de diamètre suivant le procédé précédemment défini et devant permettre la formation de fils continus aptes à remplir notamment
20 leur rôle de renfort. Les fils de verre de renforcement les plus couramment utilisés sont ainsi les fils formés de verres qui dérivent de l'eutectique à 1170°C du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, en particulier les fils désignés sous le nom de fils de verre E, dont l'archétype est décrit dans les brevets US-A-2 334 981 et US-A-2 571 074. Les fils de verre E présentent une composition essentiellement à
25 base de silice, d'alumine, de chaux et d'anhydre borique. l'anhydre borique, présent à des taux allant en pratique de 5 à 13% dans les compositions de verres qualifiés « verre E », remplaçant une partie de la silice, les fils de verre E se caractérisant en outre par une teneur en oxydes alcalins (essentiellement Na_2O et/ou K_2O) limitée.

30

Depuis les deux brevets cités, les verres comprenant ces constituants ont fait l'objet de nombreuses modifications ayant pour but de réduire les émanations de produits susceptibles de polluer l'atmosphère, de réduire le coût de la composition en diminuant la teneur des constituants les plus onéreux, d'améliorer

l'aptitude de ces verres au fibrage (le fibrage ou formage correspondant à l'opération d'étirage des filaments de verre à partir d'une filière selon le procédé précédemment évoqué), notamment en diminuant leur viscosité aux températures élevées ainsi que leur tendance à dévitrifier, d'améliorer telle ou telle propriété particulière. Des tentatives de réduire le coût des compositions ont notamment été faites mais généralement au détriment de leur aptitude au fibrage, la mise en oeuvre de ces verres pour obtenir des fils de renforcement devenant généralement plus difficile ou délicate, obligeant éventuellement à des modifications des installations de fibrage existantes ou des conditions de travail et entraînant éventuellement des baisses de rendement et une augmentation du taux des déchets obtenus conduisant au final à une augmentation du coût global de la production. La mise au point de compositions beaucoup plus économiques que les compositions de verre E mais pouvant être fibrées sans difficultés, comme les compositions de verre E traditionnelles (et présentant donc un coût global de production moindre), reste donc encore à faire et est particulièrement souhaitable.

La présente invention a ainsi pour objet des fils de verre de composition répondant au souhait précédent, c'est-à-dire des fils de verre de composition (et de production) la plus économique possible tout en conservant une aptitude au fibrage particulièrement bonne.

Ces buts sont atteints grâce à des fils de verre dont la composition présente un des meilleurs compromis possibles entre son coût et son aptitude au fibrage, cette composition comprenant essentiellement les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO_2	58 à 62 %
25	Al_2O_3	10 à 16 %
	CaO	plus de 18 %
	MgO	plus de 1,5 %
	$\text{CaO} + \text{MgO}$	moins de 28 %
	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	moins de 2%
30	TiO_2	moins de 1,5 %
	Fe_2O_3	moins de 0,5 %
	B_2O_3	moins de 2 %
	F_2	moins de 2 %

3

cette composition comprenant en outre moins de 1 % d'autre(s) constituant(s) et comprenant plus de 0,5 % d'au moins un des trois composants F_2 , B_2O_3 ou Li_2O .

En particulier, selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les fils de verre présentent une composition comprenant essentiellement les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO_2	58 à 62 %
	Al_2O_3	10 à 16 %
	CaO	plus de 18 %
10	MgO	plus de 1,5 %
	CaO + MgO	moins de 28 %
	$Na_2O + K_2O + Li_2O$	moins de 2 %
	TiO_2	moins de 1,5 %
	Fe_2O_3	moins de 0,5 %
15	B_2O_3	moins de 2 %
	F_2	moins de 2 %

cette composition comprenant en outre moins de 1 % d'autre(s) constituant(s) et comprenant plus de 0,5 % de F_2 . Dans ce mode de réalisation de l'invention, la composition peut être avantageusement dénuée de B_2O_3 (intérêt économique et avantage en terme de traitement des fumées) ou le comprendre, à titre d'impureté notamment, à des taux allant de 0 à 0,5 % en poids. Dans une variante, cette composition peut aussi comprendre entre 0,5 et 2 % de B_2O_3 . De la même façon, cette composition peut être dénuée de Li_2O (intérêt notamment économique) ou le comprendre à des taux allant de 0 à 0,5 % en poids ou à des taux compris entre 0,5 et 2 % en poids.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les fils de verre présentent une composition comprenant essentiellement les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO_2	58 à 62 %
30	Al_2O_3	10 à 16 %
	CaO	plus de 18 %
	MgO	plus de 1,5 %
	CaO + MgO	moins de 28 %

4

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	moins de 2 %
TiO_2	moins de 1,5 %
Fe_2O_3	moins de 0,5 %
B_2O_3	moins de 2 %
F_2	moins de 2 %

5

cette composition comprenant en outre moins de 1 % d'autre(s) constituant(s) et comprenant plus de 0,5 % de B_2O_3 . Dans ce mode de réalisation de l'invention, la composition peut être dénuée de F_2 (avantage en terme de traitement des fumées) ou le comprendre, à titre d'impureté notamment, à des taux allant de 0 à 10 0,5 % en poids. Dans une variante, cette composition peut aussi comprendre entre 0,5 et 2 % de F_2 . De la même façon, cette composition peut être dénuée de Li_2O ou le comprendre à des taux allant de 0 à 0,5 % en poids ou à des taux compris entre 0,5 et 2 % en poids.

Dans un troisième mode de réalisation de l'invention, les fils de verre 15 présentent une composition telle que définie selon l'invention, cette composition comprenant plus de 0,5% de Li_2O . Dans ce mode de réalisation, la composition peut être dénuée de F_2 ou le comprendre à titre d'impureté notamment à des taux allant de 0 à 0,5% en poids ou à des taux compris entre 0,5 et 2% en poids. De la même façon, cette composition peut être dénuée de B_2O_3 ou le comprendre à des 20 taux allant de 0 à 0,5% en poids ou à des taux compris entre 0,5 et 2% en poids.

La silice est l'un des oxydes qui forme le réseau des verres selon l'invention et joue un rôle essentiel pour leur stabilité. Dans le cadre des limites définies précédemment, lorsque le pourcentage de ce constituant est inférieur à 58 %, la viscosité du verre devient trop faible et le phénomène de dévitrification intervient 25 trop facilement lors du fibrage; lorsque son pourcentage excède 62 %, le verre devient très visqueux et difficile à fondre. De préférence, le taux de silice est supérieur à 58 % (et de façon particulièrement préférée, il est supérieur à 58,5%) et est généralement compris entre 59 et 62 %.

L'alumine constitue également un formateur du réseau des verres selon 30 l'invention et joue un rôle très important à l'égard de la résistance de ces verres. Dans le cadre des limites définies selon l'invention, la diminution du pourcentage de cet oxyde en dessous de 10 % entraîne une augmentation sensible de l'attaque hydrolytique du verre tandis que l'augmentation du pourcentage de cet

oxyde au dessus de 16 % entraîne des risques de dévitrification et une augmentation de la viscosité.

Dans la composition selon l'invention, la chaux et la magnésie permettent de régler la viscosité et de contrôler la dévitrification des verres selon l'invention.

5 Dans le cadre des limites définies pour les oxydes précédents, une bonne aptitude au fibrage est obtenue avec des taux de CaO et de MgO supérieurs à 18 et 1,5 % respectivement et en maintenant la somme des teneurs de ces oxydes alcalino-terreux inférieure à 28 % (de préférence inférieure à 27 %), le phénomène de dévitrification s'accroissant dans des proportions inacceptables au
10 dessus de 28 %. La somme des teneurs en CaO et MgO est généralement supérieure à 21 %, de préférence est supérieure à 23 %, la viscosité des verres devenant généralement trop élevée à des teneurs inférieures. De préférence, les teneurs en CaO et MgO ne dépassent pas respectivement 26 et 10 % afin d'éviter des problèmes de dévitrification spécifiques (respectivement en wollastonite et en
15 diopside) pouvant survenir à des taux plus élevés de chacun de ces constituants. Par ailleurs, les teneurs minimales en CaO et MgO sont respectivement de 18 et 1,5 % pour les raisons de facilité de fibrage vues précédemment ainsi que pour des raisons économiques et pratiques. Dans la plupart des cas selon l'invention, la teneur en MgO est plutôt comprise entre 2 et 4 %, voire entre 2 et 3,5 % et la
20 teneur en CaO est plutôt comprise entre 20 et 25 %.

Na₂O et K₂O peuvent être introduits dans les compositions des fils de verre selon l'invention pour limiter plus la dévitrification et réduire éventuellement la viscosité du verre. La teneur en oxydes alcalins Na₂O + K₂O + Li₂O doit cependant rester inférieure à 2 % pour éviter une augmentation de la conductivité électrique
25 inacceptable pour les applications électroniques et pour éviter une diminution pénalisante de la résistance hydrolytique du verre. La composition peut contenir un seul oxyde alcalin (parmi Na₂O, K₂O et Li₂O) ou peut contenir une combinaison d'au moins deux oxydes alcalins. Lorsque la composition selon l'invention comprend moins de 0,5 % de F₂ et moins de 0,5 % de B₂O₃, elle comprend
30 nécessairement plus de 0,5 % de Li₂O, conformément à la définition de l'invention, et peut aussi comprendre, éventuellement, Na₂O et/ou K₂O. Lorsque la composition selon l'invention comprend plus de 0,5 % de F₂ et/ou plus de 0,5 % de B₂O₃, elle peut par exemple comprendre avantageusement de 0,5 à 1 % de

Na_2O et éventuellement K_2O (par exemple de 0 à 0,5 %) et/ou Li_2O .

Dans la composition selon l'invention, TiO_2 joue un rôle de fluidifiant et de ralentisseur de cristallisation. Il peut être présent à titre d'impureté (son taux dans la composition est alors de 0 à 0,5 %) ou avoir été ajouté expressément à la composition. Cependant son ajout volontaire dans la composition oblige à utiliser des matières premières inhabituelles très spécifiques et augmente le coût de la composition. Dans le cadre de la présente invention, sa présence n'est avantageuse que pour une teneur inférieure à 1,5 %, de préférence inférieure à 1 %.

Les oxydes de fer (exprimés sous forme de Fe_2O_3) sont généralement présents à titre d'impuretés dans la composition selon l'invention. Le taux de Fe_2O_3 doit rester inférieur à 0,5 %, Fe_2O_3 à des taux plus élevés pouvant nuire de façon rédhibitoire à la couleur des produits et aux transferts de chaleur dans le procédé de fabrication des fils.

Dans le cadre de la présente invention, la présence de fluor (exprimé sous forme de F_2), de B_2O_3 ou de Li_2O est indispensable à des taux supérieurs à 0,5 % (et de préférence à des taux d'au moins 0,7% en poids) pour obtenir des verres faciles à fondre et pouvant être fibrés sans difficulté et avec de bons rendements dans des installations classiques utilisées par exemple pour fibrer des compositions de verre E. Pour des taux inférieurs à la fois en F_2 , en B_2O_3 et en Li_2O , on observe en effet des difficultés de fibrage à des températures déjà très élevées et/ou un ralentissement inacceptable de la vitesse de fusion du mélange vitrifiable utilisé pour obtenir les fibres selon l'invention lorsque ce mélange est fondu dans les mêmes conditions que les conditions de fusion observées pour la fabrication de fibres de verre E. Les verres selon l'invention peuvent ainsi être fibrés avec un rendement satisfaisant dans des conditions industrielles d'exploitation. Par ailleurs, ces verres présentent une viscosité de $10^{2,5}$ Poises (soit environ 316 Poises) à une température comprise entre 1200 et 1380°C (voire 1370°C) et une viscosité de 10^3 Poises à une température comprise entre 1110 et 1290°C, ce qui autorise leur transport dans les canaux des fours sans dépenses importantes d'énergie et leur utilisation dans des installations traditionnelles de fibrage de verre E. De ce fait et du fait du coût réduit des compositions selon l'invention, le coût global de production des fils selon l'invention est

avantageusement diminué par rapport au coût habituel de production des fils de verre E.

Les teneurs respectives en F_2 , en B_2O_3 et en Li_2O restent également avantageusement inférieures à 2 %, de préférence inférieures à 1,8 et de façon particulièrement préférée inférieures à 1,5 %, pour éviter des défauts d'opacification des verres, des problèmes importants de traitement de fumées et les problèmes précédemment mentionnés liés aux taux importants d'oxydes alcalins, cette limitation permettant également d'obtenir les verres particulièrement économiques et de mise en oeuvre facile recherchés selon l'invention.

Un ou plusieurs autres composants (différents de ceux déjà considérés, c'est-à-dire différents de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Li_2O , B_2O_3 , F_2 , TiO_2 et Fe_2O_3) peuvent également être présents, généralement à titre d'impuretés, dans la composition selon l'invention, la somme des taux de ces autres composants restant inférieure à 1 % (afin de ne pas risquer de dégrader les propriétés des verres), de préférence étant inférieure à 0,5 %, le taux de chaque autre composant présent n'excédant pas généralement 0,5 %.

Les fils selon l'invention peuvent ainsi être réalisés et mis en oeuvre comme les fils de verre E; ils sont en outre beaucoup plus économiques et présentent une meilleure résistance à l'attaque hydrolytique que les fils de verre E.

Un mode de réalisation particulièrement avantageux selon l'invention, offrant un bon compromis entre le coût de la composition, l'aptitude au fibrage des verres et les propriétés des fils obtenues, est celui dans lequel les fils ont la composition définie par les limites ci-après, exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO_2	58,5 à 61 % (et de préférence : 59 à 61%)
	Al_2O_3	11 à 14 %
	CaO	21 à 23 %
	MgO	2 à 3,5 %
30	$Na_2O + K_2O + Li_2O$	0,5 à 1,8 %
	TiO_2	0 à 1 %
	Fe_2O_3	0 à 0,4 %
	B_2O_3	jusqu'à 1,8 %

8

 F_2

jusqu'à 1,8 %

cette composition comprenant en outre au moins 0,7 % d'au moins un des trois composants F_2 , B_2O_3 , Li_2O et comprenant moins de 1% (de préférence moins de 0,5 %) d'autre(s) constituant(s).

5 De façon particulièrement avantageuse, ces fils ont par exemple la composition définie par les limites ci-après, exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO_2	59,0 à 60,7 % (et de préférence : 59,5 à 60,7%)
	Al_2O_3	12,2 à 13,5 %
10	CaO	21,6 à 22,6 % (et de préférence : 21,8 à 22,6%)
	MgO	2,2 à 3,1 %
	$Na_2O + K_2O + Li_2O$	0,6 à 1,4 %
	TiO_2	0 à 0,8 %
	Fe_2O_3	0 à 0,4 %
15	B_2O_3	jusqu'à 1,4 %
	F_2	jusqu'à 1,4 %

cette composition comprenant en outre au moins 0,7 % d'au moins un des trois composants F_2 , B_2O_3 , Li_2O et comprenant moins de 1% (de préférence moins de 0,5 %) d'autre(s) constituant(s).

20 Les fils de verre selon l'invention sont obtenus à partir des verres de composition précédemment décrite selon le procédé suivant : on étire une multiplicité de filets de verre fondu, s'écoulant d'une multiplicité d'orifices disposés à la base d'une ou plusieurs filières, sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus, puis on rassemble les filaments en un ou plusieurs fils que l'on

25 collecte sur un support en mouvement. Il peut s'agir d'un support en rotation lorsque les fils sont collectés sous forme d'enroulements ou d'un support en translation lorsque les fils sont coupés par un organe servant également à les étirer ou lorsque les fils sont projetés par un organe servant à les étirer de façon à former un mat.

30 Les fils obtenus, éventuellement après d'autres opérations de transformation, peuvent ainsi se présenter sous différentes formes : fils continus, fils coupés, tresses, rubans, mats, réseaux, voiles (ou autres structures où les filaments constituant les fils sont dissociés et dispersés) ..., ces fils étant

composés de filaments de diamètre pouvant aller de 5 à 24 microns environ.

Le verre fondu alimentant les filières est généralement obtenu à partir de matières (ou produits ou composants ou matériaux) éventuellement pures (issues par exemple de l'industrie chimique) mais le plus souvent naturelles. ces dernières comprenant parfois des impuretés à l'état de traces, ces matières premières (pures ou naturelles) étant mélangées dans des proportions appropriées pour obtenir la composition désirée, puis étant fondues. La température du verre fondu (et donc sa viscosité) est réglée de façon traditionnelle par l'opérateur de façon à permettre le fibrage du verre en évitant notamment les problèmes de dévitrification et de façon à obtenir la meilleure qualité possible des fils de verre. Avant leur rassemblement sous forme de fils, les filaments sont généralement revêtus d'une composition d'ensimage (choisie de façon traditionnelle en fonction notamment de la destination des fils) permettant de les protéger de l'abrasion et facilitant leur association ultérieure avec des matières à renforcer.

Selon un procédé de fabrication des fils selon l'invention particulièrement avantageux, une partie au moins des matières premières utilisées pour réaliser le verre fondu sont des déchets de fils de verre, préférentiellement des déchets de fils de verre de renforcement, par exemple des déchets de fils de verre tels que définis selon l'invention et/ou des déchets de fils de verre E. Dans ce dernier cas, il s'agit par exemple de déchets de fils présentant la composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux : SiO_2 : 52-57 % ; Al_2O_3 : 12-16 % ; CaO : 16-25 % ; MgO : 0-6 % ; B_2O_3 : 5-13 %, oxydes alcalins (essentiellement Na_2O et/ou K_2O) : 0-2% (cette composition pouvant également comprendre d'autre(s) composant(s) dans des proportions n'excédant pas 1,5% pour chaque autre composant), les fils de cette composition étant en pratique considérés comme étant des fils de verre E. De façon particulièrement surprenante, les déchets de fils de verre tels que les fils de verre E, posant des difficultés de recyclage dans la fabrication des fils de verre E, sont ici parfaitement réutilisables dans la fabrication de fils de verre selon l'invention. Ils peuvent être réintroduits sans difficulté dans le mélange de matières premières utilisé pour réaliser le verre fondu, les proportions des autres matières premières utilisées (généralement des matières premières naturelles et/ou pures) étant réajustées pour obtenir la composition telle que

définie selon l'invention. De la même façon des déchets de fils tels que définis selon l'invention peuvent être utilisés et/ou éventuellement des déchets d'autres fils de verre de renforcement. Les déchets de fils de verre proviennent généralement des déchets ou rebuts non bobinés (ou non récupérés sur des supports en translation) récupérés sous les filières de fabrication des fils de verre mais peuvent également provenir des déchets ou rebuts de finissage des produits obtenus (bords découpés des mats, extrémités des enroulements, ...). ces déchets ou rebuts étant éventuellement traités (par exemple thermiquement) afin d'éliminer, le cas échéant, l'ensimage les recouvrant et étant broyés de façon à présenter, le cas échéant, une granulométrie comparable à celle des autres matières premières utilisées pour réaliser les fils selon l'invention.

De préférence, le taux de déchets de fils de verre présents dans le mélange de matières premières que l'on fond pour obtenir le verre fondu de composition selon l'invention, représente de 0 à 35% en poids du mélange, de façon particulièrement préférée il est compris entre 0 et 25% en poids du mélange et de façon particulièrement avantageuse il constitue de 5 à 20% en poids du mélange. Le procédé utilisant les déchets de fils de verre est particulièrement économique, et permet d'obtenir des coûts de fabrication encore plus avantageux conformément à l'invention.

Les composites obtenus à partir des fils selon l'invention comprennent au moins une matière organique et/ou au moins une matière inorganique et comprennent des fils de verre, une partie au moins des fils étant les fils de verre selon l'invention.

Eventuellement, les fils de verre selon l'invention peuvent déjà avoir été associés, par exemple en cours d'étirage, à des filaments de matière organique de façon à obtenir des fils composites. Par extension, par « fils de verre dont la composition comprend... », on entend selon l'invention des « fils formés à partir de filaments de verre dont la composition comprend... », les filaments de verre étant éventuellement associés à des filaments organiques avant le rassemblement des filaments en fils.

Les avantages présentés par les fils de verre selon l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples suivant illustrant la présente invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, des fils de verre composés de filaments de verre de 14 μm de diamètre sont obtenus par étirage de verre fondu, le verre présentant la composition suivante exprimée en pourcentages pondéraux :

5	SiO_2	60,18 %
	Al_2O_3	13,00 %
	CaO	22,00 %
	MgO	2,43 %
	Na_2O	0,65 %
10	K_2O	0,30 %
	TiO_2	0,11 %
	Fe_2O_3	0,16 %
	SrO	0,02 %
	F_2	1,15 %

15 Ce verre présente une viscosité de $10^{2,5}$ Poises à une température de 1341°C et une viscosité de 10^3 Poises à une température de 1255°C. Il présente également une température de liquidus de 1180°C. La viscosité et les températures précédentes sont mesurées selon des méthodes bien connues de l'homme de l'art.

20 Ce verre permet également de réaliser une économie d'au moins 30 % sur le coût des matières premières et de son élaboration par rapport à une composition de verre E traditionnelle. Il est en outre facile à fondre et peut être fibré sur des installations de fibrage de verre E traditionnelles.

EXEMPLE 2

25 Dans cet exemple, des fils de verre composés de filaments de verre de 14 μm de diamètre sont obtenus par étirage de verre fondu, le verre présentant la composition suivante exprimée en pourcentages pondéraux :

	SiO_2	60,82 %
	Al_2O_3	11,70 %
30	CaO	21,20 %
	MgO	2,80 %
	Na_2O	1,10 %
	K_2O	0,30 %

12

TiO ₂	0,10 %
Fe ₂ O ₃	0,16 %
SrO	0,02 %
B ₂ O ₃	1,80 %

5 Ce verre présente une viscosité de 10^{2,5} Poises à une température de 1351°C et une viscosité de 10³ Poises à une température de 1262°C. Il présente également une température de liquidus de 1180°C.

Ce verre est beaucoup plus économique qu'un verre E traditionnel : il est facile à fondre et peut être fibré sur des installations de fibrage de verre E
10 traditionnelles.

EXEMPLE COMPARATIF

Dans cet exemple, des fils de verre composés de filaments de verre de 14 µm de diamètre sont obtenus par étirage de verre fondu, le verre présentant la composition suivante exprimée en pourcentages pondéraux :

15	SiO ₂	60,80 %
	Al ₂ O ₃	12,70 %
	CaO	21,50 %
	MgO	3,20 %
	Na ₂ O	0,45 %
20	K ₂ O	0,10 %
	TiO ₂	0,50 %
	Fe ₂ O ₃	0,30 %
	B ₂ O ₃	0,45 %

25 Ce verre présente une viscosité de 10^{2,5} Poises à une température de 1382°C. Il présente également une température de liquidus de 1200°C.

Un tel verre est beaucoup plus visqueux que les verres des exemples précédents à une température donnée et nécessite des températures de fibrage beaucoup plus élevées. Il apparaît en fait que ce verre peut difficilement être fibré sur des installations de fibrage de verre E traditionnelles et nécessite des
30 installations spécifiques autorisant des températures de fibrage plus élevées. De plus, ce verre est beaucoup plus difficile à fondre que les verres des exemples précédents dans les mêmes conditions.

Les fils de verre selon l'invention conviennent avantageusement pour

toutes les applications habituelles des fils de verre E classique.

REVENDICATIONS

1. Fil de verre de renforcement dont la composition comprend les constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

5	SiO ₂	58 à 62 %
	Al ₂ O ₃	10 à 16 %
	CaO	plus de 18 %
	MgO	plus de 1,5 %
	CaO + MgO	moins de 28 %
10	Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	moins de 2 %
	TiO ₂	moins de 1,5 %
	Fe ₂ O ₃	moins de 0,5 %
	B ₂ O ₃	moins de 2 %
	F ₂	moins de 2 %

15 cette composition comprenant en outre moins de 1 % d'autre(s) constituant(s) et comprenant plus de 0,5 % d'au moins un des trois composants F₂, B₂O₃ ou Li₂O.

2. Fil de verre selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le verre formant le fil présente une viscosité de 10^{2,5} Poises à une température comprise entre 1200 et 1380°C et une viscosité de 10³ Poises à une température comprise
20 entre 1110 et 1290°C.

3. Fil de verre selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** dans sa composition la somme des teneurs en CaO et MgO est supérieure à 21% en poids, les teneurs en CaO et MgO ne dépassant pas respectivement 26 et 10% en poids.

25 4. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** sa composition comprend les constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	58,5 à 61 %
	Al ₂ O ₃	11 à 14 %
30	CaO	21 à 23 %
	MgO	2 à 3,5 %
	Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	0,5 à 1,8 %
	TiO ₂	0 à 1 %

15

Fe_2O_3	0 à 0,4 %
B_2O_3	jusqu'à 1,8 %
F_2	jusqu'à 1,8 %

5 cette composition comprenant en outre au moins 0,7 % d'au moins un des trois composants F_2 , B_2O_3 , Li_2O et comprenant moins de 1 % d'autre(s) constituant(s).

5. Composite de fils de verre et de matière(s) organique(s) et/ou inorganique(s), **caractérisé en ce qu'il** comprend des fils de verre tels que définis par l'une des revendications 1 à 4.

6. Procédé de fabrication de fils de verre tels que définis dans l'une des revendications 1 à 4, selon lequel on étire une multiplicité de filets de verre fondu, s'écoulant d'une multiplicité d'orifices disposés à la base d'une ou plusieurs filières, sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus, puis on rassemble les filaments en un ou plusieurs fils que l'on collecte sur un support en mouvement.

15 7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le verre fondu alimentant les orifices de la ou des filières présente la composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

	SiO_2	58 à 62 %
	Al_2O_3	10 à 16 %
20	CaO	plus de 18 %
	MgO	plus de 1,5 %
	$\text{CaO} + \text{MgO}$	moins de 28 %
	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	moins de 2 %
	TiO_2	moins de 1,5 %
25	Fe_2O_3	moins de 0,5 %
	B_2O_3	moins de 2 %
	F_2	moins de 2 %

cette composition comprenant en outre moins de 1% d'autre(s) constituant(s) et comprenant plus de 0,5% d'au moins un des trois composants F_2 , B_2O_3 ou Li_2O .

30 8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, **caractérisé en ce que** le verre fondu est obtenu à partir de matières premières mélangées dans des proportions appropriées, une partie au moins desdites matières premières étant des déchets de fils de verre.

16

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les déchets sont des déchets de fils de verre E et/ou des déchets de fils de verre tels que définis selon l'une des revendications 1 à 4.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que les déchets représentent de 0 à 35% en poids des matières premières.

11. Composition de verre adaptée à la réalisation de fils de verre de renforcement comprenant les constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	58 à 62 %
10	Al ₂ O ₃	10 à 16 %
	CaO	plus de 18 %
	MgO	plus de 1,5 %
	CaO + MgO	moins de 28 %
	Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	moins de 2 %
15	TiO ₂	moins de 1,5 %
	Fe ₂ O ₃	moins de 0,5 %
	B ₂ O ₃	moins de 2 %
	F ₂	moins de 2 %

cette composition comprenant en outre moins de 1 % d'autre(s) constituant(s) et
20 comprenant plus de 0,5 % d'au moins un des trois composants F₂, B₂O₃ ou Li₂O.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. tional Application No
PCT/FR 98/01932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03C13/00 C03C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C03C C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 85 02395 A (ATLANTIC RICHFIELD COMPANY) 6 June 1985	1-4
Y	see claims 9,22	6-11
X	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 9534 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F01, AN 95-262260 XP002067345 & RU 2 027 687 C (FOKIN A I)	1-5
Y	see abstract	6-11
X	----- US 3 095 311 A (G. VON WRANAU ET AL.) 25 June 1963	1-4
Y	see claim 13	6-11
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 1998

Date of mailing of the international search report

10/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01932

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 692 248 A (VETROTEX FRANCE) 17 December 1993	1-3,5
Y	see claims ---	6-11
Y	US 5 352 258 A (S.C. DEGREVE ET AL.) 4 October 1994 see the whole document ---	6-11
Y	EP 0 419 322 A (SAINT GOBAIN RECHERCHE) 27 March 1991 see the whole document ---	6-11
A	US 4 199 338 A (M.LEVECQUE ET AL.) 22 April 1980 see abstract ---	6-10
A	US 4 542 106 A (J.F. SPROULL) 17 September 1985 see column 2, line 5 - line 12; table 1 -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01932

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8502395 A	06-06-1985	EP 0162108 A JP 61500491 T	27-11-1985 20-03-1986
US 3095311 A	25-06-1963	FR 1356354 A GB 1034462 A NL 291860 A	26-06-1964
FR 2692248 A	17-12-1993	NONE	
US 5352258 A	04-10-1994	CA 2157663 A CN 1120332 A EP 0691939 A JP 8508462 T WO 9422774 A	13-10-1994 10-04-1996 17-01-1996 10-09-1996 13-10-1994
EP 419322 A	27-03-1991	FR 2652078 A AU 633963 B AU 6202690 A CA 2025482 A CN 1050369 A, B DD 295614 A DE 69002146 T DK 419322 T ES 2044486 T JP 3122029 A NO 178493 B US 5346864 A US 5420082 A	22-03-1991 11-02-1993 21-03-1991 19-03-1991 03-04-1991 07-11-1991 03-02-1994 15-11-1993 01-01-1994 24-05-1991 02-01-1996 13-09-1994 30-05-1995
US 4199338 A	22-04-1980	FR 2223318 A AR 207950 A AT 364066 B AT 242974 A AU 6648674 A BE 813111 A BG 39462 A CA 1059321 A CA 1060654 A CA 1081955 A CA 1091021 A CH 570943 A CS 180629 B DD 113340 A DE 2414779 A DK 149648 B FI 57247 B GB 1454061 A HK 43877 A IE 39070 B JP 914279 C JP 49125632 A JP 52043932 B JP 50126927 A JP 50126928 A JP 50126929 A JP 50126930 A JP 50126931 A JP 1219451 C	25-10-1974 22-11-1976 25-09-1981 15-02-1981 11-09-1975 30-09-1974 16-06-1986 31-07-1979 21-08-1979 22-07-1980 09-12-1980 31-12-1975 31-01-1978 05-06-1975 17-10-1974 25-08-1986 31-03-1980 27-10-1976 09-09-1977 02-08-1978 21-07-1978 02-12-1974 02-11-1977 06-10-1975 06-10-1975 06-10-1975 06-10-1975 06-10-1975 26-07-1984

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01932

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4199338 A		JP 50126932 A	06-10-1975
		JP 58050939 B	14-11-1983
		JP 50126933 A	06-10-1975
		JP 1215761 C	27-06-1984
		JP 50126934 A	06-10-1975
		JP 58049497 B	04-11-1983
		JP 1218290 C	17-07-1984
		JP 50126935 A	06-10-1975
		JP 58050940 B	14-11-1983
		JP 50126936 A	06-10-1975
		JP 50126937 A	06-10-1975
		JP 1216239 C	17-07-1984
		JP 50126938 A	06-10-1975
		JP 58049498 B	04-11-1983
		JP 50126939 A	06-10-1975
		JP 50126940 A	06-10-1975
		JP 50126941 A	06-10-1975
		JP 50126942 A	06-10-1975
		JP 50126943 A	06-10-1975
		JP 50126944 A	06-10-1975
		JP 50126945 A	06-10-1975
US 4542106 A	17-09-1985	CA 1226305 A	01-09-1987
		EP 0165530 A	27-12-1985
		JP 1789670 C	29-09-1993
		JP 3007614 B	04-02-1991
		JP 61014152 A	22-01-1986

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Je Internationale No
PCT/FR 98/01932

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C03C13/00 C03C1/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C03C C03B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 85 02395 A (ATLANTIC RICHFIELD COMPANY) 6 juin 1985	1-4
Y	voir revendications 9,22 ---	6-11
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9534 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F01, AN 95-262260 XP002067345 & RU 2 027 687 C (FOKIN A I)	1-5
Y	voir abrégé ---	6-11
X	US 3 095 311 A (G. VON WRANAU ET AL.) 25 juin 1963	1-4
Y	voir revendication 13 ---	6-11
	--- -/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Reedijk, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No

PCT/FR 98/01932

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 692 248 A (VETROTEX FRANCE) 17 décembre 1993	1-3,5
Y	voir revendications ---	6-11
Y	US 5 352 258 A (S.C. DEGREVE ET AL.) 4 octobre 1994 voir le document en entier ---	6-11
Y	EP 0 419 322 A (SAINT GOBAIN RECHERCHE) 27 mars 1991 voir le document en entier ---	6-11
A	US 4 199 338 A (M.LEVECQUE ET AL.) 22 avril 1980 voir abrégé ---	6-10
A	US 4 542 106 A (J.F. SPROULL) 17 septembre 1985 voir colonne 2, ligne 5 - ligne 12; tableau 1 -----	1-5

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document internationale No

PCT/FR 98/01932

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 8502395 A	06-06-1985	EP 0162108 A JP 61500491 T	27-11-1985 20-03-1986
US 3095311 A	25-06-1963	FR 1356354 A GB 1034462 A NL 291860 A	26-06-1964
FR 2692248 A	17-12-1993	AUCUN	
US 5352258 A	04-10-1994	CA 2157663 A CN 1120332 A EP 0691939 A JP 8508462 T WO 9422774 A	13-10-1994 10-04-1996 17-01-1996 10-09-1996 13-10-1994
EP 419322 A	27-03-1991	FR 2652078 A AU 633963 B AU 6202690 A CA 2025482 A CN 1050369 A, B DD 295614 A DE 69002146 T DK 419322 T ES 2044486 T JP 3122029 A NO 178493 B US 5346864 A US 5420082 A	22-03-1991 11-02-1993 21-03-1991 19-03-1991 03-04-1991 07-11-1991 03-02-1994 15-11-1993 01-01-1994 24-05-1991 02-01-1996 13-09-1994 30-05-1995
US 4199338 A	22-04-1980	FR 2223318 A AR 207950 A AT 364066 B AT 242974 A AU 6648674 A BE 813111 A BG 39462 A CA 1059321 A CA 1060654 A CA 1081955 A CA 1091021 A CH 570943 A CS 180629 B DD 113340 A DE 2414779 A DK 149648 B FI 57247 B GB 1454061 A HK 43877 A IE 39070 B JP 914279 C JP 49125632 A JP 52043932 B JP 50126927 A JP 50126928 A JP 50126929 A JP 50126930 A JP 50126931 A JP 1219451 C	25-10-1974 22-11-1976 25-09-1981 15-02-1981 11-09-1975 30-09-1974 16-06-1986 31-07-1979 21-08-1979 22-07-1980 09-12-1980 31-12-1975 31-01-1978 05-06-1975 17-10-1974 25-08-1986 31-03-1980 27-10-1976 09-09-1977 02-08-1978 21-07-1978 02-12-1974 02-11-1977 06-10-1975 06-10-1975 06-10-1975 06-10-1975 06-10-1975 26-07-1984

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De .de Internationale No

PCT/FR 98/01932

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4199338 A		JP 50126932 A	06-10-1975
		JP 58050939 B	14-11-1983
		JP 50126933 A	06-10-1975
		JP 1215761 C	27-06-1984
		JP 50126934 A	06-10-1975
		JP 58049497 B	04-11-1983
		JP 1218290 C	17-07-1984
		JP 50126935 A	06-10-1975
		JP 58050940 B	14-11-1983
		JP 50126936 A	06-10-1975
		JP 50126937 A	06-10-1975
		JP 1216239 C	17-07-1984
		JP 50126938 A	06-10-1975
		JP 58049498 B	04-11-1983
		JP 50126939 A	06-10-1975
		JP 50126940 A	06-10-1975
		JP 50126941 A	06-10-1975
		JP 50126942 A	06-10-1975
		JP 50126943 A	06-10-1975
		JP 50126944 A	06-10-1975
		JP 50126945 A	06-10-1975
US 4542106 A	17-09-1985	CA 1226305 A	01-09-1987
		EP 0165530 A	27-12-1985
		JP 1789670 C	29-09-1993
		JP 3007614 B	04-02-1991
		JP 61014152 A	22-01-1986